

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08325466 A

(43) Date of publication of application: 10 . 12 . 96

(51) Int. Cl

C08L101/10
C09D 4/00

(21) Application number: 07137018

(22) Date of filing: 02 . 06 . 95

(71) Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

(72) Inventor: MUROHASHI TOMOKO
YAMAMOTO HIROTSGU
DOI TAKAO

(54) IMPROVED CURABLE COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a curable compsn. which can provide a cured product having a surface possessing long-term crack resistance by incorporating a photocurable compd. having a photocurable unsatd. group and a urethane bond into an org. polymer having a reactive silyl group crosslinkable upon hydrolysis.

CONSTITUTION: (A) An org. polymer contg. a reactive silyl group crosslinkable upon hydrolysis is mixed with (B) a photocurable compd. having a photocurable unsatd. group and a urethane bond to prepare a curable compsn. The component (A) is a polymer derived from polyether,

polyester, or polycarbonate, and a polymer derived from a hydroxyl-contg. polyether is particularly pref. Pref., the component (B) has a photocurable unsatd. group, such as acryloyl, at its both ends having a relatively large chain length. In this curable compsn., the use of the component (B) in an amt. of 0.5 to 20 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component (A) is pref. If necessary, a photopolymerization initiator and other additives may be incorporated. This curable compsn., when used in a sealant for building, can inhibit creation of a surface crack and exhibits good stain resistance for a long period of time.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325466

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl.⁸
C 0 8 L 101/10
C 0 9 D 4/00

識別記号
L T B
P D Q

序内整理番号

F I
C 0 8 L 101/10
C 0 9 D 4/00

技術表示箇所
L T B
P D Q

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平7-137018

(22)出願日 平成7年(1995)6月2日

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 室橋 知子
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 山本 博嗣
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 土居 孝夫
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 改良された硬化性組成物

(57)【要約】

【構成】反応性シリル基を有するポリエーテル(A)、
および光硬化性不飽和基を有しあつウレタン結合を有す
る光硬化性化合物(B)を含有する硬化性組成物。

【効果】長期耐久性とりわけ耐表面クラック性、表面汚
染性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】加水分解により架橋可能な反応性シリル基を分子内に1個以上有する有機重合体(A)、および、光硬化性不飽和基を有しかつ1個以上のウレタン結合を有する光硬化性化合物(B)、を含有する硬化性組成物。

【請求項2】光硬化性不飽和基がアクリロイル基である、請求項1の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分により硬化し、シーリング材、防水材、コーティング材として有用な耐候性の改善された硬化性組成物に関する。詳しくは、耐候性、表面耐クラック性、表面防汚性、塗装性に優れた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】分子内に1個以上の反応性シリル基を有する有機重合体に各種配合剤を配合してなる硬化性組成物は、シーラント、接着剤等に広く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、たとえば建築用シーラントにこの硬化性組成物を用いた場合、組成条件や施工条件によっては、長期耐候性に問題があり、表面にべとつきやクラックが発生したりほこりなどの汚れが付着し、外観を損なう原因となっていた。

【0004】この問題を解決する目的で、特公昭62-26349、特開昭57-190044、特開平3-294361には、反応性シリル基を有する有機重合体と

(メタ)アクリロイル基を有する光硬化性化合物とを含有する硬化性組成物が表面汚染性の低減に効果があることが示されている。これらの方法は、光エネルギーに対して官能性のある光硬化性化合物を含有させることにより、硬化性組成物硬化後に自然光により硬化体表面に光硬化性樹脂の膜を形成させ、耐候性や表面汚染性を改良するという考え方に基づいており、いずれも実質的に、多官能のアクリロイル基を有する脂肪族エステルオリゴマーを添加する方法を用いている。

【0005】しかし、本発明者らがこれらの方法について検討した結果、これらの多官能アクリロイル基末端エステルオリゴマーは空気中での硬化性に乏しくかつ架橋点の数が多いため形成される膜が脆くなる傾向があり、シーラントのように柔軟性と基材追從性を必要とする用途に用いた場合、深部の動きに表層部が追随できず、かえって深いクラックを発生させるなど実際の使用においてはあまり効果がないことが判明した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、長期耐候性、汚染性および表面クラック性の改良を目的とし、反応性シリル基を有する有機重合体に配合される添加剤について検討を行った結果、光硬化性不飽和基を有しかつ

1個以上のウレタン結合を有する化合物の使用により耐候性、汚染性が良好で、かつ可撓性、硬化性、特に表面の耐長期クラック性に優れる硬化体が得られることを見い出した。

【0007】本発明はすなわち、加水分解により架橋可能な反応性シリル基を分子内に1個以上有する有機重合体(A)、および、光硬化性不飽和基を有しかつ1個以上のウレタン結合を有する光硬化性化合物(B)、を含有する硬化性組成物である。

【0008】【有機重合体】本発明における加水分解により架橋可能な反応性シリル基を分子内に1個以上有する有機重合体(A)としては、ポリエーテル、ポリエステルおよびポリカーボネートから選ばれる有機重合体から誘導される有機重合体が挙げられる。また(メタ)アクリル酸エステル、ビニルアルキルエーテル、イソブチレン、ブタジエン、クロロブレン等のジエン類、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、エチレンまたはプロピレン等の重合性モノマーと反応性シリル基含有重合性モノマーを共重合して得られる反応性シリル基含有ビニル系重合体等が挙げられる。

【0009】上記例示の有機重合体のうち、光硬化性化合物(B)の添加効果が特に顕著なものは、湿分により加水分解および架橋反応が起こりゴム状弾性体へ変化する有機重合体である。とりわけポリエーテルから誘導される有機重合体(以下、反応性シリル基含有ポリエーテルともいう)は室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟さを保持し、シーラント、接着剤等へ利用する場合、好ましい特性を備える。

【0010】ポリエーテルは、触媒の存在下、活性水素を含有する開始剤にアルキレンオキシドを開環重合反応させて得られる。アルキレンオキシドとしてはプロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロルヒドリン、スチレンオキシド、アリルグリシンジルエーテル等がある。またオキセタン、テトラヒドロフラン等も使用できる。

【0011】開始剤としては、多価アルコール、多価カルボン酸、多価アミン等の多価活性水素化合物、末端不飽和基含有モノオール、不飽和フェノール、不飽和カルボン酸等の不飽和基含有活性水素化合物が挙げられる。

【0012】触媒としてはナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属やそれらアルカリ金属の水酸化物などのアルカリ金属化合物、複合金属シアン化物錯体、金属ポルフィリン錯体を使用できる。

【0013】反応性シリル基含有ポリエーテルは、水酸基含有ポリエーテルから誘導されることが特に好ましい。

【0014】加水分解により架橋可能な反応性シリル基(以下単に反応性シリル基ともいう)とは、シラノール基や加水分解性シリル基のように、湿分や硬化触媒等により縮合反応をおこし有機重合体の架橋によって高分子

量化を促進しうるものであり、好ましくは式(1)により示される。

【0015】

【化1】 $-R^0 - S_i X_a R^{1_{3-a}} \dots$ (1)

【0016】式中、 R^0 は2価の有機基、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 X は水酸基または加水分解性基、 a は1～3の整数である。

【0017】式(1)中の R^0 は2価の有機基である。 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基またはフェニル基である。

【0018】式(1)中の X は水酸基または加水分解性基であり、加水分解性基としてはたとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシリオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基またはヒドリド基がある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下、特には4以下が好ましい。好ましい X は炭素数4以下のアルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基またはプロポキシ基である。式(1)中の a は2または3が好ましい。

【0019】本発明における有機重合体(A)の製造方法としては、たとえば、下記の(i)～(h)を例示するがこれらに限定されない。なお、(i)～(ii)は、反応性シリル基含有ポリエーテルの製造例であり、(iii)～(h)は反応性シリル基含有ビニル系重合体の製造例である。

【0020】(i) イソシアネート基と反応性シリル基を有する有機ケイ素化合物を水酸基含有ポリエーテルと反応させる方法。

【0021】具体的な有機ケイ素化合物としては、化2の化合物を示しうる。

【0022】

【化2】 $(C_2 H_5 O)_3 S_i (CH_2)_3 NCO$
 $(CH_3 O)_3 S_i (CH_2)_3 NCO$
 $(CH_3 O)_2 (CH_3) S_i (CH_2)_3 NCO$
 $(CH_3 O)_2 S_i NCO$
 $(CH_3 O)_2 S_i (NCO)_2$

【0023】(ロ) 式 $H S_i X_a R^{1_{3-a}}$ (式中 R^1 、 X 、 a は前記に同じ) で示される水素化ケイ素化合物と、末端に不飽和基を導入したポリエーテルとを反応させる方法。

【0024】ここで不飽和基を導入する方法としては、水酸基含有ポリエーテルのOHをOM (Mはアルカリ金属)とした後、塩化アリル等の不飽和基含有ハロゲン化炭化水素と反応させる方法、または不飽和基および水酸基と反応しうる官能基を有する化合物を水酸基含有ポリエーテルと反応させて、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合等を介して不飽和基を導入する方法が

ある。また末端水酸基含有ポリエーテルの製造においてアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシルエーテル等の不飽和基含有アルキレンオキシドを共重合させることにより側鎖に不飽和基を導入する方法や、開始剤として末端不飽和基含有モノオールを用いて製造した水酸基含有ポリエーテルも使用することにより末端に不飽和基を導入する方法もある。

【0025】(ハ) 水酸基含有ポリエーテルの末端にトリエンジイソシアネート等のポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(2)で示されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。

【0026】

【化3】 $W - R^2 - S_i X_a R^{1_{3-a}} \dots$ (2)

【0027】ただし、式中 R^1 、 X 、 a は前記に同じであり、 R^2 は炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基である。

【0028】(ニ) 末端に不飽和基を導入したポリエーテルの不飽和基と、 W がメルカプト基である式(2)で示されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0029】(ホ) 反応性シリル基を有する重合性モノマーまたはそのオリゴマーと他の重合性モノマーまたはそのオリゴマーとを共重合させる方法。

【0030】重合性モノマーとは、たとえば式(3)で示される化合物の単独または2種以上の混合物である。

【0031】

【化4】 $CR^3_2 = CR^4 R^5 \dots$ (3)

【0032】式中 R^3 は水素原子、ハロゲン原子または1価の炭化水素基であり、 R^4 、 R^5 は1価の有機基である。 R^3 は水素原子または1価の炭化水素基であることが好ましく、 R^4 、 R^5 は水素原子、ハロゲン原子、1価の炭化水素基、フェニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、グリシドキシカルボニル基、ニトリル基、アルケニル基、アシリオキシ基、アミド基およびピリジル基から選ばれる基であることが好ましい。

【0033】重合性モノマーの具体例としては、ステレンや α -メチルステレン等のステレン系モノマー、(メタ)アクリル酸、それらのエステルまたは(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル、2, 4-ジシアノブテン-1等のシアノ基含有モノマー、酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマー、イソブレン、ブタジエン等のジエン系モノマー、イソブチレン等のオレフィンおよびその他不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテル等がある。

【0034】また反応性シリル基を有する重合性モノマーとしては式(4)で示される化合物が用いられる。

【0035】

【化5】 $Y_{3n} - SiR^6R^7 \cdots \cdots (4)$

【0036】式中 R^6 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、 Y は水酸基、またはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、ケトキシメート基等の加水分解性基であり、 R^7 は重合性不饱和基を有する有機残基であり、 n は0～2の整数である。

【0037】式(4)で示される化合物としては具体的には化6の化合物等が例示される。

【0038】

【化6】 $CH_2 = C(CH_3)COO(CH_2), Si(CH_3)(OCH_3)_2$
 $CH_2 = C(CH_3)Si(CH_3)(OCH_3)_2$

【0039】(ヘ) 反応性シリル基を含有する連鎖移動剤の存在下で重合性モノマーを重合させる方法。

【0040】反応性シリル基を含有する連鎖移動剤としては具体的には化7の化合物等が例示される。

【0041】

【化7】 $HS(CH_2), Si(OCH_3), HS(CH_2), Si(CH_3)(OCH_3)_2$

【0042】本発明の有機重合体(A)の分子量は500～50000であることが好ましい。有機重合体(A)の分子量が5000より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、分子量が50000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、有機重合体(A)自体の粘度は著しく大きくなり、実用性が低くなる。分子量は特に8000～30000、さらには10000～30000が好ましい。

【0043】[光硬化性化合物(B)]本発明において光硬化性不饱和基を有しつつ1個以上のウレタン結合を有する光硬化性化合物(B)(以下、ウレタン結合含有光硬化性化合物(B)ともいう)を使用する。

【0044】光硬化性不饱和基は、光の作用によって化学変化を起こしうる基をいう。光硬化性不饱和基としては、アクリロイル基、メタアクリロイル基、シンナモイル基などがあり、アクリロイル基が特に好ましい。以下、アクリロイル基およびメタクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と示す。

【0045】本発明における光硬化性化合物(B)は、比較的長鎖のポリマーの両端に光硬化性不饱和基を有する構造をもつものが好ましい。このような光硬化性化合物(B)はたとえば次の方法により合成できるが、これに限定されない。

(イ) 光硬化性不饱和基を有する水酸基含有化合物、多価イソシアネート、および多価アルコールを反応させる方法。

(ロ) イソシアネート基と光硬化性不饱和基を有する化合物および水酸基含有化合物を反応させる方法。

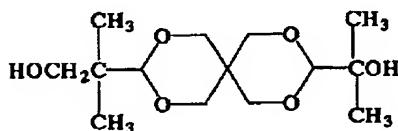
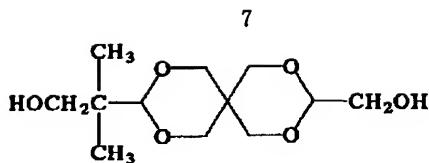
【0046】(イ)の方法によって合成する場合、多価

アルコールと多価イソシアネートを、イソシアネート基／水酸基がモル比で1以上になるように仕込み、反応させイソシアネート基末端プレポリマーを得た後、該プレポリマーと光硬化性不饱和基を有する水酸基含有化合物を、イソシアネート基／水酸基がモル比で約1になるよう仕込み、反応させることによって得られる。

【0047】具体的には多価イソシアネートとしては2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、水添MDI、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等およびこれらのイソシアネートの変性体、これらのイソシアネートと水、トリメチロールプロパン等とのアダクト化合物が挙げられる。これらの多価イソシアネートは2種以上用いてよい。

【0048】多価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-ブロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ジェチレングリコール、ジブロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペントジオール、シクロヘキサンジオール、ジメチロールシクロヘキサン、化8の構造を有するスピログリコール等の低分子化合物；ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、上記低分子化合物のアルキレンオキシド付加物、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール；ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンジオール等の脂肪族ポリオール；ポリε-カブロラクトンポリオール、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、アゼライン酸、グルタル酸等の多塩基酸と上記低分子化合物からなるポリエステルポリオール；1, 6-ヘキサンジオールのポリカーボネートポリオール等の末端水酸基含有ポリオール等が挙げられる。これらの多価アルコールは2種以上用いてよい。

【0049】
【化8】



【0050】光硬化性不飽和基を有する水酸基含有化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、トリメチレンジリコールモノ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタジオールモノ（メタ）アクリレート、2-ブテン-1, 4-ジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、グリセロールジメタアクリレート、ペントエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレンジリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンジリコールモノ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類が挙げられる。

【0051】一方、(ロ)の方法によって合成する場合には、イソシアネート基と光硬化性不飽和基を有する化合物と水酸基含有化合物を直接反応させて得られる。イソシアネート基と光硬化性不飽和基を有する化合物の例としては、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、メタクリロイルイソシアネート、3-または4-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート等が挙げられる。

【0052】水酸基含有化合物には上記多価アルコール、水酸基末端プレポリマーまたは側鎖に水酸基を有するオリゴマー等が挙げられる。多価アルコールとしては上記例示のうちで、比較的分子量の高いものが好ましい。水酸基末端プレポリマーは上記多価アルコールと上記多価イソシアネートをイソシアネート基／水酸基がモル比で1未満となるように仕込み、反応させて得られる。側鎖に水酸基を有するオリゴマーはアリルアルコール、ビニルアルコール、ヒドロキシアルキルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等の水酸基含有重合性モノマーと水酸基を含まない重合性モノマーを共重合して得られる。

【0053】上記光硬化性化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。また、本発明の硬化性化合物は光硬化性化合物（B）以外にウレタン結合を含まない光硬化性化合物（以下、ウレタン結合不含光硬化性化合物ともいう）を含有してもよい。

【0054】このようなウレタン結合不含光硬化性化合物としては、プロピレンジリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート

10 ト、ブチレンジリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート；前記光硬化性不飽和基を有する水酸基含有化合物、またはそれらを重合して得られる、分子量10000以下のいわゆるオリゴエステル等の不飽和アクリルエステル類、ジシンナモイルヒドロキノン等のポリケイ皮酸ビニル類、アジド化樹脂等が用いられる。

【0055】光硬化性化合物の総使用量は有機重合体

(A) 100重量部に対し、0.1～40重量部、特に
10 0.5～20重量部が好ましい。全光硬化性化合物中のウレタン結合含有光硬化性化合物（B）の使用量は全光硬化性化合物の50～100重量%であることが好ましい。

【0056】本発明の組成物には、必要に応じて光重合開始剤を添加してもよい。このような光重合開始剤としてはベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、2-クロロチオキサントン、ベンジル、2-エチルアントラキノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン等が挙げられる。

【0057】本発明の硬化性組成物には、有機重合体（A）、光硬化性化合物（B）および必要に応じて添加する光重合開始剤以外に、硬化触媒、充填剤、可塑剤、その他の添加剤などが必要に応じて添加されうる。

【0058】【硬化触媒】本発明の硬化性組成物を硬化させるにあたっては反応性シリル基の硬化反応を促進する硬化触媒を使用してもよい。具体的な例としては下記の化合物が挙げられる。それらの1種または2種以上が使用される。硬化触媒は有機重合体（A）100重量部に対して0～10重量部使用することが好ましい。

【0059】アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ビスマストリス（2-エチルヘキソエート）等の金属塩、リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物、エチレンジアミン、ヘキサンジアミン等の脂肪族ジアミン、ジェチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン等の脂肪族ポリアミン類、ピペリジン、ピペラジン等の複素環式アミン類、m-フェニレンジアミン等の芳香族アミン類、エタノールアミン類、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン等のアミン化合物。

【0060】ジオクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）、ジオクチル錫ジラウレートおよび化9に挙げるカルボン酸型有機錫化合物およびこれらのカルボン酸型有機錫化合物と上記のアミン類との混合物。

【0061】化10の含硫黄型有機錫化合物。

【0062】 $(n\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO}$ 、 $(n\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{SnO}$ 等の有機錫オキシド、およびこれらの有機錫オキシドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイイン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエ

チル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物。

【0063】化11等のキレート錫化合物等およびこれらの錫化合物とアルコキシランとの反応生成物（ただし、acacはアセチルアセトナト配位子）。

【0064】化12の錫化合物。

【0065】

【化9】 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOCH}_3)_2$; $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9-n)_2$; $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9-n)_2$; $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9-\text{iso})_2$;

【0066】

【化10】 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO})$; $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO})$; $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{S})$; $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9-\text{iso})_2$; $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9-\text{iso})_2$; $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9-n)_2$; $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnS}$;

【0067】

【化11】 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{acac})_2$; $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{acac})_2$; $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{Sn}(\text{acac})$;

【0068】

【化12】 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{SnOSn}(\text{OCOCH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$; $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2(\text{CH}_3\text{O})\text{SnOSn}(\text{OCH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$;

【0069】【充填剤】充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は有機重合体(A)100重量部に対して0~1000重量部、特に50~250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0070】炭酸カルシウム、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレ一、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

【0071】【可塑剤】可塑剤としては、公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は有機重合体(A)100重量部に対して0~100重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0072】フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクリジル等のリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エ

ポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン、2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤、ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレンのオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマー類等の高分子可塑剤。

【0073】【接着性付与剤】さらに接着性を改良する目的で接着性付与剤が用いられる。これらの接着性付与剤としては(メタ)アクリロキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類等がある。

【0074】(メタ)アクリロキシ基含有シラン類としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等がある。

【0075】アミノ基含有シラン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル- β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等がある。

【0076】メルカプト基含有シラン類としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルエトキシシラン等がある。

【0077】エポキシ基含有シラン類としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等がある。

【0078】カルボキシル基含有シラン類としては β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(β -メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル- β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等がある。

【0079】また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロ

キシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカブト基含有シラン類の反応物、メルカブト基含有シラン類どうしの反応物等が挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温～150℃の温度範囲で1～8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0080】接着性付与剤はその1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。接着性付与剤の使用量は有機重合体(A)100重量部に対して0～30重量部が好ましい。

【0081】その他の添加剤としては、貯蔵安定剤、水添ヒマシ油、有機ペントナイトなどのタレ防止剤、空気硬化性化合物、光硬化性化合物等の表面改質剤、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の粘着性付与剤、顔料等の公知の化合物が使用できる。

【0082】本発明において、組成物の調製方法には特に限定ではなく、たとえば有機重合体(A)と光硬化性化合物(B)とを配合し、ミキサー、ロール、ニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させて混合したりするなどの通常の方法が採用される。またこれらの成分を適当に*

12
*組み合わせることにより、1液型や2液型の配合物をつくることによってもできる。

【0083】

【実施例】以下に本発明の実施例(例1～8)および比較例(例9～11)を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。有機重合体P1、P2は実施例または比較例に用いられた有機重合体でありそれぞれ下記のプロピレンオキシド重合体である。

【0084】P1：全末端の75%にジメトキシリルプロピル基を含有する平均分子量17000のプロピレンオキシド系重合体。

P2：全末端の78%にジメトキシリルプロピル基を含有する平均分子量30000のプロピレンオキシド系重合体。

【0085】化合物A1～A7は表1に示した。化合物A1～A5は分子内に1個以上のウレタン結合を含む光硬化性化合物であり、化合物A6～A7はウレタン結合を含まない光硬化性化合物である。

【0086】

【表1】

A1	UN1104(根上工業製、分子量約1000のポリオキシテラメチレングリコール系ウレタンアクリレート)
A2	UD11(新中村化学工業製、分子量約1700のポリカーボネートジオール系ウレタンアクリレート)
A3	UX4101(日本化薬製、分子量約6400のポリカブロラクトンジオール系ウレタンアクリレート)
A4	合成例1で得られた生成物
A5	合成例2で得られた生成物
A6	アロニックスM-309(東亜合成化学工業製、トリメチロールプロパントリアクリレート)
A7	KAYARAD HX-220(日本化薬製、分子量約540のポリエステルアクリレート)

【0087】(合成例1：化合物A4の合成)攪拌機、温度調節器、温度計およびコンデンサを備えた3LフラスコにMDI(750g)、分子量500のポリカブロラクトンジオール(1000g)、およびDBTDL(53mg)を加え、40℃前後に2時間加熱した。得られた反応物に2-ヒドロキシエチルアクリレート(232g)およびヒドロキノンモノメチルエーテル(198mg)を加えた。反応温度を80℃前後に保ち、約3時間反応させ樹脂組成物を得た。

【0088】(合成例2：化合物A5の合成)攪拌機、温度調節器、温度計およびコンデンサを備えた3LフラスコにHDI(504g)、分子量500のポリカーボネートジオール(1000g)およびDBTDL(45mg)を加え、40℃前後に3時間加熱した。得られた反応物に2-ヒドロキシエチルアクリレート(232g)

50 g)およびヒドロキノンモノメチルエーテル(174mg)を加えた。反応温度を80℃前後に保ち、約3時間反応させ樹脂組成物を得た。

【0089】[例1～11]有機重合体(P1～P2)100重量部(以下、部とする)に対し、表2～3に示した光硬化性化合物(A1～A7)を表に示した部、白艶化CCR(白石工業製炭酸カルシウム)60部、ホワイトンSB(白石工業製炭酸カルシウム)70部、フタル酸ジオクチル60部、エピコート828の5.0部、酸化チタン3.5部、チヌビン327(チバ・ガイギー製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)1.0部、サンール765(三共化成製ヒンダードアミン系光安定剤)0.5部、イルガノックス245(チバ・ガイギー製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)1.0部および水添ヒマシ油4.0部を加え、2Lダラネタリーミキサーに

て60℃で3時間混合したのち、10 torrで真空脱気処理し、組成物を得た。

【0090】これにジオクチル酸錫とラウリルアミンを3/1の重量比で混合した硬化触媒を上記組成物に対し3.0部加え、充分に混練し、混練物を得た。

【0091】この混練物を縦50mm、横150mm、厚さ5mmの型に入れ、シート状とし20℃、6.5%湿度の恒温恒湿槽に7日間入れ、硬化体シートを2種得た。それぞれについて、次の試験を行った結果を表2～3に示す。

【0092】この硬化体シートのひとつをサンシャインウェザオメーター（スガ試験機製）にセットし、750時間後および1500時間後の表面の様子を目視にて観察した（加速耐候試験）。なお、評価は、◎：クラックの発生がない、○：微小クラックが発生する、△：深いクラックが発生する、×：表面軟化を伴ったクラックが生じる、とした。

【0093】さらに、硬化体シート他のひとつを神奈川県川崎市にある旭硝子（株）玉川分室の屋上南面に45度の角度に放置し、1年後の表面汚染性を目視にて観察*20

*した（天曝試験）。なお、評価は、◎：クラックの発生やほこりの付着がない、○：クラックの発生はないがほこりの付着がある、△：クラックが発生しほこりの付着がある、×：ほこりがひどく付着している、とした。

【0094】例1～8に示すとおり、ウレタン結合含有光硬化性化合物を添加したものは、加速耐候試験においてクラックの発生がほとんど認められない。また天曝試験においても顕著な汚れやクラックの発生は認められない。

10 【0095】一方、例9に示すとおり、光硬化性化合物を添加しなかった系では、加速耐候試験において表面軟化やクラックの発生が起り、天曝による汚染が激しい。

【0096】また例10、11に示すとおり、ウレタン結合不含光硬化性化合物のみを添加した系では、加速耐候試験においても天曝試験においてもクラックの発生が激しい傾向がある。

【0097】

【表2】

例		1	2	3	4	5
有機重合体	P1	100	100	100	100	100
化合物	A1 A2 A3 A4 A5	5	5	5	5	5
加速耐候試験	750 1000	○ △	◎ ○	○ ○	◎ ○	◎ ○
天曝試験		○	◎	○	○	○

【0098】

【表3】

		6	7	8	9	10	11
有機重合体	P 1	1 0 0	1 0 0	5 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	P 2			5 0			
化合物	A 3 A 6 A 7	5 3	5 3	5 ○		3 ○	3 ○
加速耐候試験	7 5 0 1 0 0 0	○ ○	○ ○	○ ○	×	△ ×	△ ×
天曝試験		○	○	◎	×	×	×

【0099】

* 久性とりわけ耐表面クラック性、表面汚染性に優れる。

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は硬化体の長期耐*